

Теоретическое исследование механизма реакции этинилирования формальдегида ацетиленом в среде КОН/ДМСО

Ларионова Е.Ю., Кэмпф Н.В.

Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса, 1, Иркутск. Тел: 8(3952)332176;
E-mail: nvs-84@mail.ru

Представлены результаты теоретических исследований реакций формирования этинид-иона и его взаимодействия с формальдегидом в рамках модели с явным включением в расчет молекулы растворителя, сольватное окружение этой системы рассматривалось в макроскопическом приближении как сплошная среда. Полный реакционный цикл этинилирования, в том числе образование этинида щелочного металла, его нуклеофильное присоединение к формальдегиду, формирование конечного продукта реакции и регенерация каталитической системы может осуществляться в координационной сфере щелочного металла, представляя собой особую разновидность металлокомплексного катализа.

Введение

Ацетилен и его производные играют важную и все возрастающую роль в направленном синтезе веществ с заданными свойствами [1]. Растущая популярность ацетиленовых углеводородов связана с высокой реакционной способностью $C\equiv C$ и $C-H$ связей в алкинах. Большинство химических реакций ацетилена не требует подвода энергии, а наоборот, сопровождается ее выделением [1-8]. Фундаментальные основы химии ацетилена были заложены еще в начале 20 века академиком А. Е. Фаворским [2]. В настоящее время на базе его работ развивается новое направление – химия ацетилена в суперосновных средах [2-5].

Под суперосновной понимается среда состоящая из сильного основания и растворителя или реагента, так называемая, “сольватно-разделенная ионная пара”, из большого многообразия суперосновных систем для систематического применения в химии ацетилена удобной оказалась суспензия КОН/ДМСО как наиболее простая, доступная и универсальная [3]. Суперосновные катализаторы принципиально расширили возможности классических реакций ацетилена, винилирования, этинилирования и аллен-ацетиленовой изомеризации [2-5].

Ранее, для получения ацетиленовых спиртов применялся промышленный способ, разработанный Реппе [3]. Данный синтез осуществлялся в присутствии взрывоопасного катализатора – ацетиленида меди, при температуре до 145°C и под давлением ацетилена 5–170 атм [6-8]. Из-за потенциальной взрывоопасности технологии не прекращался поиск более безопасных катализаторов. Препаративные характеристики данной реакции удалось существенно улучшить за счет применения суперосновных каталитических систем. Оказалось, что система КОН/ДМСО активно катализирует реакцию между пароформом и ацетиленом, реакция проводится при атмосферном давлении и комнатной температуре [3, 8].

Изучение механизмов реакций в суперосновных системах экспериментально затруднено из-за сложного многокомпонентного

состава, многостадийности и высокой скорости протекания процесса. Поэтому, в данном случае, весьма актуальным оказывается использование методов квантовой химии.

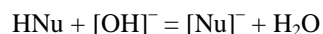
Методика расчетов

В рамках методов MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G* исследованы профили реакций формирования этинида калия и его взаимодействия с формальдегидом с явным включением в расчет молекулы растворителя, сольватное окружение этой системы рассматривалось в макроскопическом приближении как сплошная среда [11].

Расчет значений кислотности молекул воды и пропаргильного спирта выполнен как в газовой фазе, так и в растворе ДМСО. Газофазная оценка кислотности основывается на изменении свободной энергии при отрыве протона от исследуемой кислоты. Для расчета энергии диссоциации необходимо оценить энергии аниона и сопряженной кислоты с учетом колебательных поправок в газовой фазе.

При расчете значений pK_a слабых кислот в растворе возникают проблемы, связанные с величиной энергии сольватации протона. Более надежной представляется оценка кислотности в растворителе относительно другого соединения, кислотность которого полагается известной. В качестве такого эталона авторы [12] выбирали воду, кислотность которой в ДМСО принимается равной $pK_a(H_2O)=31,2$ [13].

Для сравнительной оценки кислотностей (pK_a) исследуемых соединений нами были рассмотрены две модели. В рамках первой, предложенной авторами [12], нами в растворе диметилсульфоксида определялись энергии исследуемой кислоты HNu и образующегося нуклеофила $[Nu]^-$, а также энергии сольватированных гидроксид-иона и воды. После чего оценивалось изменение свободной энергии ΔG реакции



и проводился расчет pK_a по формуле

$$pK_a(\text{HNu}) = pK_a(\text{H}_2\text{O}) + \Delta G^*_{\text{sol}}/2,303RT.$$

Результаты расчетов показали, что в рамках данного подхода невозможно учитывать специфические эффекты влияния растворителя [14]. Для оценки кислотностей систем в растворе диметилсульфоксида нами была предложена другая модель $\text{HNu}/[\text{OH}]^-/\text{DMSO}$ ($\text{Nu} = \text{CH}_3\text{O}$, HCC , PhCC , $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{O}$), с явным включением молекулы ДМСО в расчет и описанием оставшейся части растворителя в рамках методов SCRF [10, 11] и IEFPCM [12].

Результаты и обсуждение

Механизм реакции этинилирования формальдегида может быть рассмотрен, как последовательная реализация трех стадий: образования этинид-иона, его взаимодействие с молекулой формальдегида и последующее протонирование алколята ацетиленового спирта.

Процесс образования анионного нуклеофила $[\text{CCH}]^-$ является необходимым условием осуществления реакции этинилирования. Как было показано нами ранее предшественниками образования этинид-ионов являются комплексы ацетилена с гидроксидами щелочных металлов $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{MOH}$ [15].

При взаимодействии молекулы ацетилена с $\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ образуется комплекс $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (**1**) (рис. 1), в котором энергия связывания ацетилена составляет $-2,3$ ккал/моль; эта величина такая же как в комплексе $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{KOH}$ [15]. Включение молекулы растворителя в расчет описывает специфические взаимодействия KOH и ДМСО, повышает устойчивость комплекса, но не изменяет энергию взаимодействия ацетилен-гидроксид калия.

В **1** молекула KOH координирована катионом щелочного металла по атому углерода молекулы ацетилена и атом кислорода гидроксильной группы по терминальному атому водорода C_2H_2 .

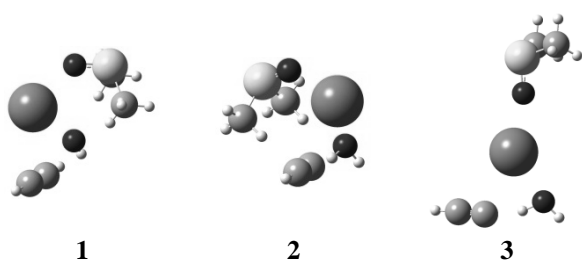


Рис. 1. Комплексы $\text{C}_2\text{H}_2\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (**1**), $\text{KCCH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**2**) и (**3**)

Координационные расстояния $\text{K}\dots\text{C}$ и $\text{O}\dots\text{H}$ составляют 3,154 и 1,804 Å, соответственно.

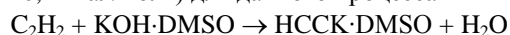
При образовании комплекса **1** наблюдается увеличение длины связи $\text{K}-\text{O}$ в молекуле гидроксида калия, которое по сравнению с изолированной молекулой KOH составляет 0,102 Å. При этом увеличенной на 0,046 Å оказывается и длина связи $\text{H}-\text{C}$ в молекуле ацетилена.

Следуя по координате реакции комплекс **1** без активационного барьера перегруппировывается в устойчивый комплекс ацетиленида калия с молекулой воды, координированной молекулой

растворителя $\text{KCCH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ (**2**). Этот процесс сопровождается понижением энthalпии системы на $-1,7$ ккал/моль. Для комплекса $\text{KCCH}\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{DMSO}$ найдено два способа ориентации молекулы ДМСО относительно фрагмента $\text{KCCH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**) и (**3**) (рис. 1), структура **2** стабильнее **3** на 7,6 ккал/моль.

Одновременная координация ацетиленида калия двумя лигандами – молекулами диметилсульфоксида и воды в комплексе **2** приводит к существенным изменениям в геометрической структуре KCCH . Молекула ацетиленида в **2** утрачивает линейное строение по сравнению с изолированной молекулой KCCH , значение валентного угла $\angle\text{KCC}$ в **2** составляет $114,3^\circ$, длина связи $\text{K}-\text{C}$ увеличена на 0,084 Å. Таким образом в комплексе **2** катион калия координирует молекулу ДМСО, молекулу воды и образованный этинид-ион.

Согласно оценкам ΔH молекула воды прочно связана в комплексе **2** с энthalпией 7,1 ккал/моль. В то же время изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G = -0,2$ ккал/моль) для данного процесса



предсказывает некоторую предпочтительность диссоциированной формы. Дальнейшее взаимодействие молекулы формальдегида с этинидом калия представленной контактной ионной парой рассмотрено как в отсутствии молекулы воды, так и с ее включением в расчет, где она может рассматриваться как возможный протонирующий агент.

Взаимодействие молекулы формальдегида с комплексом $\text{HCCK}\cdot\text{DMSO}$ без активационного барьера приводит к образованию комплекса алколята калия пропаргилового спирта, координированного молекулой диметилсульфоксида $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{DMSO}$ (**4**) (рис. 2).

Этот процесс связан с тепловым эффектом в $\Delta H =$

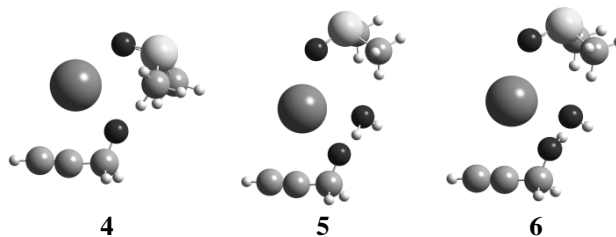


Рис. 2. Комплексы $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{DMSO}$ (**4**), $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**5**), $\text{HCCCH}_2\text{OH}\cdot\text{KOH}\cdot\text{DMSO}$ (**6**)

$-20,6$ ккал/моль, изменение свободной энергии Гиббса данной стадии реакции составляет $\Delta G = -8,7$ ккал/моль.

Присоединение формальдегида к комплексу **2**, содержащему молекулу воды, происходит также без активационного барьера и приводит к образованию $\text{HCCCH}_2\text{OK}\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**5**), с тепловым эффектом $\Delta H = -24,2$ ккал/моль. Изменение свободной энергии этой стадии реакции отрицательно $\Delta G = -12,0$ ккал/моль. Присутствие молекулы воды в **5** способствует дальнейшему разрыхлению связи $\text{K}-\text{O}$.

Таким образом, ключевая стадия реакции этинилирования присоединения молекулы формальдегида к карбанионному центру не является

лимитирующей, осуществляется без активационного барьера, со значительным экзотермическим эффектом, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [16].

Для получения конечного продукта реакции 2-пропин-1-ола одним из важных вопросов является выбор протонодонорного агента для разложения образующегося алкоголята пропаргилового спирта.

В качестве протонирующего агента нами и была рассмотрена образующаяся в ходе реакции молекула воды и уже присутствующая в системе $\text{HCCCH}_2\text{OK} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ (**5**).

Исходя из геометрического строения комплекса **5**, можно было бы предположить, что такая структура системы действительно может способствовать процессу переноса протона от молекулы воды к аниону пропаргилового спирта. В **5** молекула воды координирована одним из своих протонов по кислородному атому аниона пропаргилового спирта на расстоянии $R(\text{O} \dots \text{H}) = 1,534 \text{ \AA}$. Образованный фрагмент $\text{HCCCH}_2\text{O} \dots \text{H}$ в комплексе **5** близок по своему строению к изолированной молекуле пропаргилового спирта, торсионный угол $\angle \text{CCOH}$ составляет $90,6^\circ$, в изолированной молекуле HCCCH_2OH он составляет $53,2^\circ$, при этом наблюдается увеличение связи O-H и в молекуле воды на $0,077 \text{ \AA}$.

Согласно расчетам, перенос протона от молекулы воды к аниону пропаргилового спирта в комплексе $\text{HCCCH}_2\text{OK} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ (**5**) с образованием молекулы пропаргилового спирта с гидроксидом калия, координированного молекулой диметилсульфоксида $\text{HCCCH}_2\text{OH} \cdot \text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ (**6**) связан с незначительным повышением энтальпии системы на $0,3 \text{ ккал/моль}$. Эта оценка свидетельствует об установлении равновесия между системами **5** и **6**. В тоже время, согласно изменению свободной энергии реакционной системы ($\Delta G = 1,5 \text{ ккал/моль}$) процесс протонирования оказывается термодинамически невозможным. В данном случае, для предсказания вероятности протекания процесса переноса протона, принципиальным оказывается соотношение кислотностей взаимодействующих веществ.

Полученное значение энергии отрыва протона от молекулы воды больше, чем от пропаргилового спирта HCCCH_2OH в газовой фазе на $19,4 \text{ ккал/моль}$. С учетом влияния растворителя разница в значениях pK_a уменьшается, но, тем не менее остается значительной и составляет $7,5$ логарифмических единиц.

Таким образом, вследствие значительных различий в кислотностях ацетиленового спирта и воды, вода в качестве протонирующего агента выступать не может. В условиях эксперимента реакционную смесь обрабатывают водой и CO_2 [16], поэтому как протонирующий агент вполне может рассматриваться, образующаяся в системе, угольная кислота.

На основе полученных результатов, сделаны следующие выводы:

- Ключевая стадия реакции этинилирования не является лимитирующей, присоединение

молекулы формальдегида к карбанионному центру осуществляется без активационного барьера, со значительным экзотермическим эффектом.

- Весь реакционный цикл этинилирования – взаимодействия этинида щелочного металла с формальдегидом, формирование продукта реакции и регенерация каталитической системы $\text{KOH} \cdot \text{DMSO}$ может осуществляться в координационной сфере щелочного металла, представляя собой особую разновидность металлокомплексного катализа.
- Образующаяся в системе молекула воды не может выступать в качестве протонирующего агента в реакции этинилирования формальдегида в растворе ДМСО.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-00618) и ФЦП (грант 113-10-075), совместно с проф., Витковской Н. М., проф. Кобычевым В. Б., академиком Трофимовым Б. А.

Библиографический список

- 1 Михалева А.И., Гусарова Н.К. // *Ацетилен: реакции и производные. Библиография научных трудов Б.А. Трофимова*. – Иркутск: Оттиск – **2006**. 297 с.
- 2 Фаворский А.Е. // *Избранные труды*. М.-Л.: Изд-во АН СССР, **1961**. 790 с.
- 3 Трофимов Б.А. // *Современные проблемы органической химии* **2004**. Вып. 14. С. 131.
- 4 Трофимов Б.А. // *Журнал органической химии* **1995**. Т. 31, 9. С. 1368.
- 5 Трофимов Б.А. // *Журнал органической химии* **1986**. Т. 22, 9. С. 1991.
- 6 Вийе Г.Г. *Химия ацетиленовых соединений* Москва: издательство, **1973**. Т. 3. 352 с.
- 7 Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. *Именные реакции в органическом синтезе* Москва: Химия, **1976**. 528 с.
- 8 Мойсеев А.И., Станкевич В.К., Балахич Г.К., Михалева А.И., Нестеренко Р.Н., Трофимов Б.А. // *Доклады академии наук СССР* **1991**. Т. 321, 3. С. 524.
- 9 Onsager L. // *Journal of American Chemical Society* **1936**. V. 58, P. 1486.
- 10 Kirkwood J. G. // *Journal of Chemical Physics* **1934**. 2. P. 351.
- 11 Lee C., Yang W., Parr R. G. // *Physical review* **1988**. 37. P. 785.
- 12 Almerindo G. I., Tondo D. W., Pliego Jr. J. R. // *Journal of Chemical Physics* **2004**. V. 108, 1. P. 166.
- 13 Bordwell F.G. // *Acc. Chem. Res.* **1988**. V. 21. P. 456S.
- 14 Ларионова Е.Ю., Скитневская А.Д., Кэмпф Н.В., Пивоварова С.А. // *Всероссийская молодежная конференция-школа, идеи и наследования А.Е. Фаворского в органической и металлоорганической химии XXIв.*, Санкт-Петербург, Россия. **23 – 26 марта 2010**. С. 79.
- 15 Ларионова Е.Ю., Витковская Н.М., Кобычев В.Б., Кэмпф Н.В., Скитневская А.Д., Трофимов Б.А. // *Журнал структурной химии* **2009**. Т. 50, 1. С. 33.
- 16 Трофимов Б.А., Собенина Л.Н., Михалева А.И., Нестеренко Р.Н., Воронков М.Г. // *Журнал органической химии* **1989**. Т. 25, 5. С. 1110.